



EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

- (23) Anmeldenummer: 94110677.5
- 61 Int. Cl.5: A23L 2/52, A23L 1/302

- (2) Anmeldetag: 08.07.94
- Priorität: 08.07.93 DE 4322793
- Veröffentlichungstag der Anmeldung: 18.01.95 Patentblatt 95/03
- Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE FR GB LI LU NL

- 7 Anmelder: Eckes Aktiengesellschaft Ludwig-Eckes-Allee 6 D-55268 Nieder-Olm (DE)
- © Erfinder: Wiesenberger, Alfred Haldeweg 29 D-55191 Wiesbaden (DE) Erfinder: Kolb, Ehrlich, Dr. Wilhelm-Holtzamer-Weg 68 D-55268 Nieder-Olm (DE) Erfinder: Simson, Ingrid Philipp-Wasserburg-Strasse 15 D-55122 Wainz (DE)
- Vertreter: Werner, Hans-Karsten, Dr. et al Patentanwäite von Kreisler-Selting-Werner, Deichmannhaus (Bahnhofsvorplatz) D-50667 Köln (DE)

- Flüssige Nahrungsmittel.
- © Die mit N\u00e4hrstoffen, Vitaminen und Mineralstoffen angereicherten fruchthaltigen fillssigen Nahrungsmittel mit einem Fruchtgehalt von 25 bis 100 Gew.-%, einem S\u00e4uregehalt berechnet als Weins\u00e4ure von mindestens 5 gft und einem pH-Wert von h\u00f6chstens 4.5 enthaltend zus\u00e4tzlich mindestens 2.000 mg/l gel\u00e5stes Calciumphosphat. Vorzugsweise enthaltend sie weitere Mineralstoffe. Sie sind geeignet, Demineralisierungserscheinungen des Zahnschmelzes die beim Genulg s\u00e4tweiten hatten verden, zu verrindern bzw. zu verhindern.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind mit Nährstoffen, Vitaminen und Mineralstoffen angereicherte flüssige Nahrungsmittell mit einem Fruchtgehalt von 25 bis 100 Gew.-%, einem Säuregehalt berechnet als Weinsäure von mindestens 5 g/l und einem pH-Wert von höchstens 4,5.

Durch zahlreiche epidemiologische und ernährungswissenschaftliche Untersuchungen ist sicher belegt, daß ungfünstige Ernährungsgewöchnehlein voll zum Entstehen und zur Progression jener Krankheiten beitragen, die unter westlichen Lebensbedingungen häufig vorkommen. Obwohl die qualitativen und quaentläufven Wirkungen bestimmter Ernährungsformen und Nährstoffe nicht in allen Fällen aufgeklärt sind, besteht kein Zweifel daren, daß Dierklabirsche Ernährung und die Zusammensetzung der täglichen Nahrung im Hinblick auf die Haupthährstoffe Fett, Protein, Köhlenhydrate, ebenso wie Mineralstoff- und Vitaminversorgung dazu beitragen. Unter Berücksichtigung dieser Ernährungsstuation ist daher dem Verhältnis der essentiellen Nährstoffe zum Energiegehalt, d.h. der Nährstoffdichte, besondere Beachtung zu schenken.

Der im Auftrag des Bundesgesundheitsministers für Emährung, Landwirtschaft und Forsten von der Deutschen Gesellschaft für Emährung (DGE) herausgegebene "Emährungsbericht 1992" hebt hervor, daß sich die Emährungssituation der Bevölkerung in der Bundeserpublik Deutschland seit der Erhebung für den Emährungsbericht 1988 verbessert hat. Trotz dieser begrüßenswerten Verbesserung stellt der Bericht fest, daß Hauptprobleme für die Gesundheit von der weit verbreiteten Überemährung ausgehen, und daß die Versorqung mit verschiedenen Nährstoffen, u.a. mit Calcium, erhöht werden muß.

Auch neuere englische Emätrungsstudien zeigen, daß schätzungsweise 30 % der von Schulkindem verzehten Mittagessen zu hohe Fett- und Zuckernatiele und zu wenig Calcium, Vitamin C und Ballastetoffe enthalten (Worstold et al.: The quality of school-children's pecked lunches; British Food Journal, 1992), in den USA durchgeführte Emätrungsgutachten belegen, daß die Calciumversorgung der Bevölkerung unterhalb der US-Empfehlung von stäglich 300 mg für Erwachsene und 1.200 mg für Knder und Jugendiche liegt (Schnepf et al.: The soubility of calcium from antacid tablets, calcium supplements and fortified food products; Nutr. Res., 1991).

Der Ernährungsbericht 1988 weist auch auf den erschreckend schlechten Gesundheitszustand der Zähne in der Bundesrepublik Deutschland hin. Demnach haben etwa 50 % der 3-jährigen Kinder bzw. 90 % der Schulanfänger kanföss Gebisse. Die Mildzähne sind nicht allein zum Kauen notwendig; sie sind auch Platzhalter für die bleibenden Zähne. Sie sollten daher so lange wie möglich erhalten werden, um Stellungsanomalien der bleiberheiten Zähne zu vermeiden.

Unter Karies ist im engeren Sinn die Zahnfäule (caries dentium) zu verstehen, "... bei der die Hartsubstanz der Zähne (Zahnschmeiz, Zahnzement, Dentin) fortschreitend unter Bildung von Löchern zerstört wird" (Römpp Chemielexikon, 9. Auflage, Band 3).

Zahlreiche Veröffentlichungen beschreiben, daß der Genuß herkömmlicher säurehaltiger Getränke, u.a. auch von Fruchtsäften bzw. fruchtsäftaltigen Getränken, zu Erosionen des Zahnschmeizes führt (Grobler et al.: In vitro demineralization of enamel by orange juice, appel juice, Pepsi Cola and Diel Pepsi Cola, Cifin. Prev. Dent. 1990; Meurman et al.: Experimental sports drinks with minimal dental erosion effect, Scand. J. Dent. Res. 1990; Grenby et al.: Potential dental effects of infants' drinks shudied invitro, Brit. J. Nutr. 1990; Grenby et al.: Laboratory studies of the dental properties of stir drinks, Brit. J. Nutr. 1993; US-A-S, 108,761).

Nach der US-Patentschrift US-A-S,108,781 wird eine zahnschonende Wirkung durch Calicum-citratmalat-Supplementerung beobachtet. Ähnliche Mechanismen werden für andere Calicumsalze beschrieben. Bezüglich der Deminerallisterung spielen die in den Getränken enthaltenen freien Säuren, ihr PH-Wert und das Zuckerspektrum eine Rolle, wobei die Bedeutung der verschiedenen in Fruchtsätten und fruchtsathaltigen Getränken natürlicherweise enthaltenen Säuren offensichtlich noch nicht geklärt ist und durchaus unterschiedlich bewertet wird.

Einige Arbeiten schreiben höheren pH-Werten eine geringere Calciumablösung zu; nach anderen Autoren sollen hingegen niedrige pH-Bereiche von 3,2 bis 3,3 zu verringerten Calcium- und Phosphatablösungen des Zahnschmeitzes führen.

Tierexperimentell tührten Eisenmangslzustände zu höheren Kariesvorkommen. Dies könnte darin begründet sein, daß Eisenmangel die Biosynthese von Prolin und anderen Speichel-Proteinen hernmt, die eine Schutzfunktion gegenüber kariogenen Einfüssen auf die Zähne ausüben (Sintes et al.: Influence of dietary iron on the dental caries incidence and growth of rats fed an experimental diet. Archivos latinoamericanos de Nutrición, 1983).

Die absoluten Zahlen der Calcium- bzw. besonders der Eisengehalte von Nahrungsmitteln geben kaum Auskunft über die tatsächlich bioverfügbaren, d.h. resorbierbaren Calcium- und Eisenmengen. Vergleichsweise gut resorbiert wird Eisen, das dem Körper in Form des in Fleisch und Fleischprodukten vorkommenden Hämoglobineisens zugeführt wird. Vor einer Steigerung des Fleischverzehrs wird allerdings nach derzeitigen Erhärungen im Gesundheitswesen abgeraten (Windsich et al.: Beerfüllsung der Eisen-Biover-

fügbarkeit durch Inhaltsstoffe in Nahrungsmitteln, AID-Verbraucherdienst 1984; Leitzmann et al.: Vollwert-Ernährung, Grundlagen einer vernünftigen Ernährungsweise, Haug-Verlag 1986).

Eisper Sicherung der Bedarfsdeckung muß daher versucht werden, die Nicht-Häm-Eisenzufuhr, wie sie beisperselweise in pflanzlichen Produkten vorliegt, zu erhöhen bei gleichzeitiger Steigerung der Resorptionsrate.

Aus der Literatur ist bekannt, daß die Bioverflügbarkeit von Eisen in Gegenwart von Vitamin C, Succinaten, Kohlenhydraten, insbesondere Fructose, Sorbit, Serin und Cystein verbessert werden kann. Das Vorliegen zweiwertigen Eisens soll elbenso für die bessere Verflügbarkeit günstig sein, obwohl andere Autoren diesen Einfluß nicht bestätigen. Hemmend auf die Eisenresorption wirken u.a. Tannine und 10 Calcium.

Es ist bekannt, daß die hemmenden Calcium-Eisen-Interaktionen besonders in Gegenwart von Vitamin C aber auch durch die in Fruchtsällen vorllegenden Fruchtsällene, insbesondere Citronensäure und Äpfelsäure, vermindert oder sogar vermieden werden können. Diese Tatsache hat man sich auch z.T. durch Zusatz synthetischer Citronensäure und Äpfelsäure in Verbindung mit Calciumsalzen zunutze gemacht.

Von Smith et al. wurden vier verschiedene Calciumquellen (Calciumcarbonat, Calciumphosphat, Knochenmehl, Calciumphosphat, Knochenmehl, Calciumphosphat, Mondenten von Calciumpusellen (Calciumphosphat, Knochenmehl, Calciumpusellen in Vergleich zur Kontrolliprobe ohne Calciumzusellen (Det und 120:1 betrug. Obwohl alle getesteten Calciumquellen im Vergleich zur Kontrolliprobe ohne Calciumzusellen im Seinen Calciumcarben ein einzelnen Calciumcarben den einzelnen Calciumpusellen deutliche Unterschiede. Bei einem Calciumphosphathaltigen Proben 89 % betrug, beim Calciumphosphathaltigen Proben 89 % betrug, beim Calciumcarbonathaltigen Proben die Raten gleich niedrig waren (Smith: Calcium and Trace Mineral Interactions, Cereal Foods Word, Vol. 33, 1988).

Die Verbesserung der Eisenabsorption in Gegenwart von Vitamin C konnte in zahlreichen Studien 25 belegt werden, wobei eine enge Beziehung zwischen aufgenommener Vitamin C-Menge und der Resorptionsrate nachgewiesen wurde (Matzkies et al.: Über die Verbesserung der Absorption von zweiwertigem Eisen durch einen eisenangereicherten Vitamin C-haltigen Fruchtsaft, Em.-Umschau, 31, 1984; Callender et al.: Iron absorption from bread, Am. J. Clin. Nutr., 10, 1968; Cook et al.: Vitamin C, the common cold and iron absorption, Am. J. Clin. Nutr., 30, 1977). Verbesserungen der Eisen- und Calciumretention aus calcium-30 und eisenangereicherten Fruchtgetränken können auf die Gegenwart von Citrat-lonnen und Zucker, insbesondere Fructose, zurückgeführt werden, die natürlicherweise in Fruchtsäften enthalten sind, oder die den Getränken in synthetischer Form zugesetzt werden (Müller et al.: Calcium-citrat-malat: Eine Alternative Calciumquelle, Ern. Umschau 37, 1990; Deehr et al.: Effects of different calcium sources on iron absorption in postmenopausal women, Am. J. Clin. Nutr., 51, 1990; Mehansho et al.: Calcium bioavailability and iron-35 calcium interaction in orange juice, J. Amer. Col. Nutr. 8, 1989; Fischer et al.: Die Calcium-Alternative: Angereicherte Fruchtgetränke. Zum Einfluß der Fruchtsaftsorte auf die Calciumretention, Ern. Umschau 37, 1990), Bei einer Bioverfügbarkeitsprüfung des Eisens aus vier Eisenpräparaten erzielten ein Vitamin Chaltiges Präparat und ein serinhaltiges Präparat die höchsten Eisenresorptionswerte (Dietzfelbinger et al.: Bioverfügbarkeit oraler Eisenpräparate, Dtsche Med. Wschr., 20, 1979). Weitere Untersuchungen bestätigen 40 eine erhöhte Eisenresorption in Gegenwart von Succinat oder Fructose (Callender et al.: Absorption of therapeutic preparations of iron measured with a whole body counter, Br. Med. J. 4, 1969; Brodan et al.: Influence of fructose on iron absorption from the digestive system of healthy subjects, Nutr. Dieta 9, 1967 und Davis et al.: The role of chelation in the gastrointestinal absorption of iron in man, Gut 8 (1967)).

Nach Untersuchungen über das Erosionsverhalten verschiedener Sportgetränke auf Hydrovylapatit
kommen Yamamote et al. zu dem Schluk, daß negative Korrelationen bestehen zum einen zwischen dem
pH-Wert von Gertränken und der Menge an Calcium, die in diese freigegeben werden und zum anderen
zwischen der Calciumkonsontztation der Getränke und wiederum der in diese freigesetzen Calciummengen
(Yamamoto et al.: Studies concerning the effect of sport drinks on hydroxyapatite dissolution, Jap. J.
Prododenies 29, 1991), Ähnliche Ergebrisse berichten Grenby et al.: Potential derbat et of infants' fruit
drinks studied in vitro, Brit. J. Nutr., 64, 1990. In vitro wurde von Meurman et al. der Effekt von
Sportgetränken und von "Künstlichen" Getränken auf den Zahrschmelz von Brinderzähnen getestet.
Citronensäurehaltige Gritense bewirten eine stärkere Erosion und höhere Calciumablösung des Apatits als
apfelsäurehaltige (Meurman et al.: Experimental sport drinks with minimal dental erosion effect: Scand. J.
Dent. Res., 98, 1990). Diese Ergebnisse werden u.a. auch von Grobber und von Hay bestätigt (Grober et al.:
51 in vitro Demineralization of enamel by orange juice, apple juice, Pepsi Cola and Diet Pepsi Cola, Clin. Prev.
Dent., 12, 1990; Hay et al.: The protective effect of calcium and phosphate lons galanst erosion of dental
enamel and dentine, Brit. Dent. J. 112, 1992; In der Literatur wird eberfalls berichtet, daß durch
Colsapatränke enthärtete Zahrschmelzecherfülsen durch Kauen von Harkäse wieder gehährst werden.

während alleinige Speichelstimulationen diesen Effekt, der auf die Aufnahme von Calcium- und Phosphationen an der Zahnschmelzoberfläche zurückzuführen sein dürfte, nicht zeigten (Gedalia et al.: Tooth enamel softening with a cola type drink and rehardening with hard cheese or stimulated saliva in situ, J. Oral Rehab, 18, 1991).

US-A-4,05,600 berichtet ebenfalls über die Vermeidung von Zahnschmetzerosionen durch Zufuhr ausreichend hoher Mengen an Calcium- und/oder Phosphationen. Diese positive Wirkung wurde von zählreichen Auforen berichtet (Beiraghi et al.: Effect of calcium lactate in erosion and S. mutans in rats when added to Coca-Cola, Ped. Dent. 11, 1989, Grenby et al.: Laboratory studies of the dental properties of soft drinks, Brit J. Nutr., 62, 1989, Hay et al.: The protective effect of calcium and phosphate ions against acid crossion of dental enamel and dentine, Br. Dent J., 112, 1982).

Fruchtääfte erfreuen sich wegen ihres Geschmacks und ihres gesundheitlichen Wertes einer wachsenden Beliebtheit. Besonders beliebt sind auch vitaminangereicherte Produkte, die bereits seit mehreren Jahren erhältlich sind. In zunehmenden Maße werden darüber hinaus auch Produkte angeboten, denen Mineralstoffe zugesetzt sind oder die sowohl mit Vitaminen als auch mit Mineralstoffen angereichert sind.

US-A-4,737,367 beschreibt ein Fruchtgetränk bestehend aus 10 bis 60 % vol Citrusfruchtsaft, 20 bis 70 % vol aus Säfen tropischer Früchte, dem Vitamine, insbesondere Vitamin Br., Pantothensfaue, Nacion und FolsBure in der Höhe 25 bis 200 % RDA ("recommended daily allowances") per eight-ounce-serving zuosestet sind.

EP 0 075 114 beschreibt proteinhaltige, mit Vitaminen und Mineralstoffen angereicherte Fruchtgetränke, 20 die 30 bis 90 Gew.-% Fruchtsaft, 2 bis 20 Gew.-% Molkenproteinkonzentrat und ein Mineralstoffgemisch aus 0,028 bis 0,28 Gew.-% Kalium, 0,028 bis 0,28 Gew.-% Natrium, 0,002 bis 0,08 Gew.-% Magnesium, 0,01 bis 0,3 Gew.-% Calcium und 0,006 bis 0,5 Gew.-% Phosphat enthalten.

EP 0 397 232 A1 beschreibt ein mit Vitaminen und Mineralstoffen angereichertes Getränk, das mit 10 bis 300 % RDA (recommended daily allowances) Betacarofin, 10 bis 300 % Vitamin C und 10 bis 300 % Vitamin B; sowie 10 bis 100 % Eisen-Zucker-Komplex oder Eisen-gluconat-ascorbat sowie 10 bis 100 % einer Calciumquelle angereichert ist.

EP 0 297 679 A3 beschreibt Mineralstoffzusätze, bestehend aus Calcium-citrat-malat und Eisen-Zucker-Komplex und damit angereicherte Getränke.

EP 0 297 681 A3 beschreibt eine Methode zur Verbesserung der Bioverfügbarkeit bei gemeinsamer Verabreichtung von Calcium und Eisen, wobei als bevorzugte Eisenquelle zweiwertiges Eisen in Form von Eisensulfat oder eines Eisen-Zucker-Komplexes mit Citrat, Tartrat, Ascorbat oder eines Gemisches derselben verwendet wird.

GB 2 212 396 beschreibt einen Emährungszusatz aus Calcium und Eisen, wobei das Eisen in gecöateter Form vorliegt. Während das Eisen im Verdauungstrakt mit Verzögerung freigesetzt wird, erfolgt eine rasche Resorption des Calciums. Dadurch sollen hemmende Wechselbeziehungen bezüglich der Bloverfübzahreit zwischen beiden Mineralstöffen vermieden werden.

EP 0 297 680 beschreibt Mineralstoffzusätze, die bestimmte Eisen-Zucker-Komplexeenthalten und zur Eisenanreicherung von Getränken geeignet sind.

US-A-3,734,742 beschreibt ein Getränk mit wenigstens 80 % Wasser, einem pH-Wert von 2 bis 3,4, einem Ascorbinsäuregehalt von 0,056 bis 1.120 mg/ml und einem Eisengehalt von 0,008 bis 0,15 mg/ml.

Die europäische Anmeldung 92 109 081.7 beschreibt mit Mineralstoffen und Vitaminen angereicherte Frucht- und Frucht-Väremüsegetränke, denen zur sensorischen Kaschierung der Mineralstoffzusätze bestimmte Anteile an tropischen Fruchtsätten und/oder Furchtmark beigefügt werden.

Nach der US-A-4,083,955 wird durch die aufeinanderfolgende Applikation zweier Kompositionen von denen die eine gut löstliche Calcium- undorder Indiumsatze und die andere gut löstliche Phosphateund/oder Fluorid enthält, eine Remineralisation des Zahnschmelzes bewirkt. Als geeignete Kompositionen werden u.B. Zahnersem/Zahnerome, Zahnerome/Mundwasser der Getränfüngfährig beschrieben.

US-A-4,080,440 beschreibt ebenfalls die remineralisierende Wirkung eines metastabilen Gemisches mit einem pH-Wert von 2,5 bis 4, das durch Mischen einer Lösung mit leichtlöslichem Calciumsalz und einer Lösung mit leichtlöslichem Phosphat sowie vorzugsweise Fluorid erhalten wird. Nach Diffusion der metastabilen Lösung in die Zahnoberfläche erfolgt eine pH-Wert-Erfohung mit nachfolgender Pfäzigitation.

Tricalciumorthophosphat und auch Hydroxylapatit zählen zu den unlöslichen Calciumsalzen (Römpp Chemielexikon, 9. erweiterte und neubearbeitete Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, 1992). Im deutschen Gebrauchsmuster G 93 02 294.9, das Geltränke mit Zusätzen von Tricalciumorthophosphat in 55 bestimmten Mischungsverhältnissen mt Calciumlactat beschreibt, wird jedoch ausgeführt, daß feinleiliges Tricalciumphosphat bzw. Hydroxylapatit mit einer Komgröße < 4 µm in Getränken mit relativ hohem Fruchgehalt innerhalb von Stunden, spätestens im Laufe von Tagen in Lösung geht.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß, obwohl Gertfinke mit Zusätzen von Mineralsotfien und Vitamien seit vielen Jahren bekannt sind, dennoch ein Bedarf besteht an Produkten, die über einen angenehmen Geschmack und eine hohe Nährstoffdichte hinaus einen errährungsphysiologisch relevanten Zusatznutzen aufweisen und geeignet sind, mögliche unerwünschte, mit dem Genuß dieser flüssigen Nahrungsmittel verbundene Effekte auszuschließen.

Die vorliegende Erfindung hat sich daher die Aufgabe gestellt, wohlschmeckende, fruchstaltige fillissige Nahrungsmittel bereitzustellen mit hoher Nährstoffdichte, welche einen wesentlichen Beitrag zur Versorgung mit essentiellen Nährstoffen, Mineralstoffen und Vitaminen leisten und darüber hinaus geeignet sind, die beim Genuß säurehaltiger Getränke häufig beobachteten negative Einflüsse auf die Zahnsubstanz zu zu verhindem oder zumindest stark herabzusetzen.

Diese Aufgabe kann überraschenderweise gelöst werden dadurch, daß die flüssigen Nahrungsmittel mindestens 2,000 mg/ gelöstes Calciumphosphat enthalten. Vorzugsweise enthalten diese Produkte zusätzlich 10 bis 75 mg/ Eisenionen. Weiterin sollten sie vorzugsweise zusätzlich 20 bis 800 mg/ Magnesiumionen und 350 bis 2,000 mg/ Kalumionen enthalten. Das Verhältnis von Äpfelsäure zu Zitronensäure 7s sollte vorzugsweise 90 zu 10 bis 30 zu 70 betragen. Schleßlich enthalten die flüssigen Nahrungsmittel vorzugsweise 0,1 bis 1 mg/ Fluoridionen. Ein Verhältnis von Glucose zu Fructose < 1 trägt ebenfalls zu dem gewinschten Erroebnis bei.

Überraschenderweise wurde dabei festgestellt, daß selbst relativ hohe Konzentrationen an mikrofeinem Hydroxylapatit in Gegenwart ausreichend hoher Fruchtgehalte innerhalb von Stunden, spätestens im Laufe 20 von Tagen fast vollständig gelöst werden und in Lösung verbielben. Es ist somit möglich, die erfindungsgemäßen flüssigen Nahrungsmittel mit dem gewünschten hohen Gehalt an gelöstem Calciumphosphat herzustellen. Es wurde weiterhin festgestellt, daß erfindungsgernäße flüssige Nahrungsmittel keine nachweisbaren Erosionen an Zähnen bewirken, so daß sei in der Lage sind, die osstellte Aufabe zu lösen.

Der Gehalt an Vitaminen wird so gewählt, daß eine ausgewogene Mischung vorliegt, die den Empfeh-25 lungen der wissenschaftlichen und staatlichen Kommissionen für Ernährungs- und Gesundheitsfragen entsprechen.

Bezüglich der Komponenten Calciumphosphat und zugesetzte Mineralstoffe liegen die bevorzugten Bereiche bei 3.200 bis 4.200 mg/l Calciumphosphat, 20 bis 4.0 mg/l Eisenionen, 410 bis 580 mg/l Magneslumionen, 1.000 bis 2.000 mg/l Kaliumionen und 0.4 bis 0.6 mg/l Fluoridionen.

Zur Arreicherung mit Magnesium-, Eisen- und Kallumionen können neben den bekannten Salzen wie 2.B. Lactaten, Giluconaten, Phosphaten, Cirraten, Malaten, Carbonaten usw. auch aus natürlichen Quellen, 2.B. Molke oder Solen gewonnene Mineralstoffkonzentrate eingesetzt werden. Zusätzlich zu den angegebe nen Mengen an Tricalciumorthophosphat können dem Getfänk auch weltere zugelassene Calciumsalze wie 2.B. Calciumfvdroeenhosphateb. - carbonat - lactat. -gluconat - malat usw. zusesetzt werden.

In den nachfolgenden Beispielen sind bevorzugte flüssige Nahrungsmitteln und ihre Herstellung n\u00e4her beschrieben. Weiterhin beschrieben sind Teste mit diesen Rezepturen bez\u00fcglich der Erosionen an Z\u00e4hnen.

Beispiel 1

40 Zur Herstellung von 10 Litem eines mit 10 Vitaminen, Provitamin A, Calcium und Eisen angereicherten fruchthaltigen flüssigen Nahrungsmittels mit einem Fruchtgehalt von 100 % werden benötigt:

825 g Apfelsaftkonzentrat

505 g einer Mischung bestehend aus Orangensaft-, Ananassaft- und Passionsfruchtsaftkonzentrat 40,9 l natürliches Apfelaroma und Orangen-Wasserphase

45 1.667 g einer Mischung bestehend aus Mango-, Pfirsich-, Aprikosen-, Bananen-, Kiwi- und Nektarinenmark

10 g einer Mischung enthaltend

13,42 % all-rac-alpha-Tocopherylacetat 50 %ig

0,55 % Thiaminmononitrat

0,66 % Riboflavin

7,00 % Niacin

0.77 % Pyridoxinhydrochlorid

0.11 % Folsäure

0,0012 % Cobalamin

37.5 % Ascorbinsäure

4,38 % Calcium-D-pantothenat

0.025 % D-Biotin

24,0 % Betacarotin 10 %ig

35,2 g mikrofeines Tricalciumphosphat (Hydroxylapatit)

7.419 g Wasser

20

25

35

40

45

Bei der Herstellung des Produktes wird wie nachfolgend beschrieben verfahren. Die Fruchtsaftkonzentrate und das Fruchtmark werden mit ca. 4.000 g Wasser versetzt und so lange gerührt, bis eine homogene 5 Mischung vorliegt.

Dieser homogenen Mischung wird unter ständigem Rühren das mikoleine pulverförmige Hydroxylapatit direkt zugeftigt. Die Vitaminmischung wird in ca. 200 ml Wasser von 40°C unter Rühren homogen dispergiert und der vorgenannten Mischung zugesetzt. Nach Zugabe der nattirichen Aromen und der noch einstellenden Wassermenge wird ca. 10 Minuten lang gerührt. Während der Sattbereitung muß darauf geachtet verden, das der Lutdeinschlag so gering wie möglich ist. De trotz vorsichtiger Arbeitsweise ein, wenn auch geringer, Lutfeinschlag jedoch unvermeidlich ist, muß das Produkt vor der Pasteurisation mittels eines Vakuumentülters entgalst werden. Nach der Kurzzeiterhitzung (40 sec, 88°C) in einem Platterwämeaustauscher wird das Produkt in 0,2 ir Plaschen abgefüllt und in einem Tunneiklühler auf Raumtemperatur und Vassertemperatur im Rücklühler sind so einzustellen, daß 16 eine Hißflähatzeit in der Flasche von 8 Minuten über 70°C eingehalten wird.

Das nach diesen Bedingungen hergestellte flüssige Nahrungsmittel hat die folgende Zusammensetzung:

Gesamtextrakt:	12,9 ° Brix
Gesamtsäure: (ber. als Weinsäure)	0,61 mg / 100 ml
Äpfelsäure:	0,43 g / 100 ml
Citronensäure:	0,22 g/l
Äpfelsäure/Citronensäure-Verhältnis:	1,95
pH-Wert (20 ° C):	4,0
Glucose:	2,3 g / 100 ml
Fructose:	4,4 g / 100 ml
Saccharose:	3,5 g / 100 ml
Glucose/Fructose-Verhältnis:	0,52
Energiewert:	182 kJ (43 kcal) / 100 ml

Vitamingehalt	
- Vitamin E:	4,5 mg / 100 ml
- Vitamin B ₁ :	0,5 mg / 100 ml
- Vitamin B ₂ :	0,6 mg / 100 ml
- Niacin:	7,0 mg / 100 ml
- Vitamin B ₆ :	0,7 mg / 100 ml
- Folsäure:	0,1 mg / 100 ml
- Vitamin B ₁₂ :	1,0 mcg / 100 ml
- Vitamin C:	37,5 mg / 100 ml
- Pantothenat:	4.0 mg / 100 ml
- Biotin:	25 mcg / 100 ml
- Provitamin A (Retinoläquivalent):	0,4 mg / 100 ml

Mineralstoffgehalt	
- Calcium (gesamt):	143 mg / 100 ml
- Calcium (gelöst):	136 mg / 100 ml
- Phosphat (gesamt):	228 mg / 100 ml
- Phosphat (gelöst):	218 mg / 100 ml
 Gesamtcalcium/Gesamtphosphat-Verhältnis: 	0,627
 Verhältnis gelöstes Calcium/gelöstes Phosphat: 	0,623

Zur Ermittlung des Gehalts an gelösten Calcium- und Phosphationen wird das Produkt mittels Ultrazentrifuge zentrifugiert, um die aus den Früchten stammenden Trubbestandteile sowie ungelöst gebliebene

Restmengen an Tricalciumphosphat zu entfernen. Die Bestimmungen werden dann im blanken Zentrifugat durchgeführt, alle übrigen Daten werden dagegen direkt im Saft bestimmt.

Der Fruchtgehalt dieses flüssigen Nahrungsmittels beträgt 100 %. Das kann dadurch erreicht werden, daß das Getränk unter Mitverwendung von Fruchtsaftkonzentraten hergestellt wird, bei deren Rekonstituie-5 rung eine um die Höhe des Vitamin- und Mineralstoffzusatzes verringerte Wassermenge eingesetzt wird.

Beispiel 2

Zur Herstellung von 10 Litern eines mit Calcium, Eisen und 5 Vitaminen angereicherten kalorienreduzierten naturtrüben flüssigen Nahrungsmittels mit einem Fruchtgehalt von 60 % werden benötigt;

6.665 g einer Mischung aus naturtrübem Apfelsaft, Orangensaft und Passionsfruchtsaft

0,23 g Natriumsaccharin

2,30 g Natrium cyclamat

1,8 g Vitaminmischung enthaltend

83,5 % Vitamin C

0,8 % Vitamin B₁

1.0 % Vitamin B₂

8,9 % Niacin 1.0 % Vitamin Bs

43,2 g mikrofeines Tricalciumphosphat (Hydroxylapatit)

0,75 g Eisen-(III)-orthophosphat

3.537 g Wasser

25

Die Herstellung des flüssigen Nahrungsmittels erfolgt wie in Beispiel 1 beschrieben. Das Getränk weist folgende Zusammensetzung auf:

> Gesamtextrakt: 84 * Brix Gesamtsäure (ber. als Weinsäure): 0,8 g / 100 ml Äpfelsäure: 0.35 g / 100 ml Citronensäure: 0.44 a / 100 ml Verhältnis Äpfelsäure/Citronensäure: 0.8 pH-Wert (20 ° C): 4.05 Glucose: 1,7 g / 100 ml Fructose: 3,3 g / 100 ml Saccharose: 1.5 a / 100 ml Ratio Glucose/Fructose: 0.52 Energiewert: 122 kJ (29 kcal)/100 ml

Vitamingehalt	1
- Vitamin C:	15 mg / 100 ml
- Vitamin B ₁ :	0,13 mg / 100 ml
- Vitamin B ₂ :	0,17 mg / 100 ml
- Niacin:	1,6 mg / 100 ml
- Vitamin B ₆ :	0,18 mg / 100 ml

7

45

50

55

Mineralstoffgehalt	
- Calcium (gesamt):	173 mg / 100 ml
- Calcium (gelöst):	165 mg / 100 ml
- Eisen:	2 mg / 100 ml
- Phosphat (gesamt):	268 mg / 100 ml
- Phosphat (gelöst):	256 mg / 100 ml
- Gesamtcalcium/Gesamtphosphat-Verhältnis:	0.65
 Verhältnis gelöstes Calcium/gelöstes Phosphat: 	0,64

Die Bestimmung des Gehalts an gelösten Calcium- und Phosphationen wird wie in Beispiel 1 beschrieben durchgeführt.

Beispiel 3

5

10

25

30

35

40

Zur Herstellung von 10 Litem eines calcium- und magnesiumangereicherten Produktes mit 45 %. Fruchtgehaft werden 3.140 g Oragensatft, 1.550 g Aprikosennark, 720 g Fructose und 1.000 ml Wasser bis zum Vorliegen einer homogenen Mischung unter weitgehendem Luftausschluß gerührt. Dieser homogenen Mischung werden unter ständiger mit Rühren 31 g mikrofeines Tricalciumphosphat direkt zugesetzt. Im Anschluß werden 22 g zuvor in 500 ml Wasser vorgelöstes Megnesiumkactt zugegeben und nach Zusatz der restlichen Wassermenge von 3.500 ml erneut bis zum Vorliegen einer homogenen Mischung gerührt. Entgasung, Abfüllung, Pasteuristeiton und Rückühlung erfolgen wie in Beispiel 1 beschrieben.

Das auf diese Weise hergestellte flüssige Nahrungsmittel hat die folgende Zusammensetzung:

Gesamtextrakt:	12 ° Brix
Gesamtsäure (ber. als Weinsäure):	0,55 g / 100 ml
Äpfelsäure:	0,18 g / 100 ml
Citronensäure:	0,39 g / 100 ml
Äpfelsäure/Citronensäure-Verhältnis:	0,46
pH-Wert (20 ° C):	4.15
Glucose:	1,2 g / 100 ml
Fructose:	8,5 g / 100 ml
Saccharose:	1,5 g / 100 ml
Glucose/Fructose-Verhältnis:	0.14
Calcium (gesamt):	126 mg / 100 ml
Calcium (gelöst):	120 mg / 100 ml
Magnesium	40 mg / 100 ml
Phosphat (gesamt):	196 mg / 100 ml
Phosphat (gelöst):	187 mg / 100 ml
Gesamtcalcium/Gesamtphosphat-Verhältnis:	0,643
Verhältnis gelöstes Calcium/gelöstes Phosphat:	0,642

45 Beispiel 4

Zur Herstellung von 10 Litern eines kalorienreduzierten, mit 6 Vitaminen und Calcium angereicherten Apfel-Fruchtgeträfikes werden unter ständigem Rühren 5,125 g Apfelsatt mit 15 g Äptelsäure sowie 0,15 g Natriumsaccharin und 1,5 g Natriumscharin gemischt. Der homogenen Mischung werden ansehließend unter ständigem Rühren 20 g mikrofeines Tricatiumphosphat, 1 g einer in 55 mit Wasser vorgelösten Vitaminmischung sowie 5,000 mit fluorichattiges Wasser zugesetzt und bis zum erneuten Erreichen einer homogenen Mischung unter sorgfättiger Vermeidung eines Lufteinschlags weitergerührt. Das Wasser enthielt 2 mg/l Fluoridionen. Die weiteren Verfahrensschrifte wurden wie in Beispiel 1 beschrieben durchgerührt.

Bei einem Fruchtgehalt von 50 % weist das Produkt folgende Zusammensetzung auf:

Gesamtextrakt:	6 ° Brix
Gesamtsäure (ber. als Weinsäure):	0,5 g / 100 ml
Äpfelsäure:	0,53 g / 100 ml
Citronensäure:	< 0.05 g / 100 ml
pH-Wert (20 ° C):	3.9
Glucose:	1,2 g / 100 ml
Fructose:	3,3 g / 100 ml
Saccharose:	0,9 g / 100 ml
Glucose/Fructose-Verhältnis:	3.67
Energiewert:	98 kJ (23 kcal) / 100 ml

Vitamingehalt	
- Vitamin C:	7,5 mg / 100 ml
- Vitamin B ₂ :	0,15 mg / 100 ml
- Vitamin B ₆ :	0,18 mg / 100 ml
- Folsäure:	0,03 mg / 100 ml
- Vitamin B ₁₂ :	0,3 mcg / 100 ml

Mineralstoffgehalt	
- Calcium (gesamt): - Calcium (gelöst): - Phosphat (gesamt): - Phosphat (gelöst): - Fluorid	80 mg / 100 ml 80 mg / 100 ml 120 mg / 100 ml 120 mg / 100 ml 0.1 mg / 100 ml

Der Effekt auf den Zahnschmelz der in den Beispielen 1 bis 4 beschriebenen Getränke wurde in enger Anlehnung an den von Hay beschriebenen Versuchsaufbau getestet (Hay et al.: The protective effect of calcium and phosphate ions against acid erosion of dental enamel and dentine, Brit Dent J. 3, 1982).

Beispiel 5

5

10

15

20

25

30

Fillssiges Nahrungsmittel gemäß Beispiel 2, wobei zur Herstellung von einem Liter dieses Produktes arstelle des mikrofeinen Hydroxylapatits 8,8 g eines sogenannten "Milchrinieralienkonzentrates" verwendet werden. Dieses aus Milch Dxx, Süß- oder Sauermolkenkonzentrat gewonnene Produkt enthält pro 100 g. ca. 19 g Calcium und 30 g Phosphat. Daneben sind weitere Mineralstoffe wie z.B. Kalium, Natrium, Magnesium, Eisen und Mangan sowie auch Elweiß enthalten. Das trinkfertige Produkt weist daher zusätzlich einen Gehalt von 2 g/l Eiweiß auch

45 Material and Methoden:

Zahnmaterial:

Für die in vitro-Tests wurden extrahierte, einwandfreie ganze Schweinezähne verwendet. Für jede So Versuchsreihe wurden 3 Sets mit jeweils 6 Zähnen (zwei Schneidezähne, zwei vordere und zwei hintere Backenzähne) zusammengestellt. Dies erfolgte derart, daß in den einzelnen Versuchsreihen die jeweiligen Zähne sich in örföße und Beschaffenheit weitgehend ähnelten. Die Zähne wurden gereinigt und die Zähnwurzeln mit Zement abpedeckt, so daß nur noch der Zähnschmelz fehr vorlag. Nach Angaben von Hay bzw. Spiers (Brit. Dent. J., 107, 209 (1959) wurden die ganzen Zähne verwendet, um eine möglichst seallstische Situation herzustellen.

Versuchsablauf zur Untersuchung der Zahnschmelzerosion

Die 6 Zähne eines Sets wurden jeweils einzeln mit der abgedeckten Wurzel nach oben in ein Resgenzglas zu 1 ml der Probelösung gegeben, wobei darauf geachtet wurde, daß die Zahnkronen vollständig mit Lösung bedeckt waren. Die Reagenzgläser wurden in einem Wasserbed auf 37 °C temperiert und in kurzen Zeitabständen mittels eines Rüttlers leicht geschüttelt. In drei parallelen Versuchsreihen wurden nach jeweils 2, 4 bzw. 6 Stunden die 6 Lösungen eines Sets in einen 25 ml Meßkolben überführt, die Zähne und Reagenzgläser mit Wasser gespült, das Spülwasser zur Flüssigkeit im Moßkolben gegeben und auf 25 ml aufoefült.

Nach Zentrifugation dieser Lösungen wurde im Anschluß der Gehalt an Calcium- und Phosphationen bestimmt und, unter Berücksichtigung des Verdünnungsfaktors, der daraus resultierende Gehalt in mg/100 ml flüssige Nahnungsmittel berechnet.

Nach dem gleichen Versuchsaufbau wurden zur Kontrolle vier weitere Produktmuster getestet, die die gleiche Zusammensetzung aufwiesen wie die in den Beispielen 1 bis 4 beschriebenen und mit 11, 27, 37 in und 47 bezeichneten flüssigen Nahrungsmittel (T = Test) der vorliegenden Eriindung, denen jedoch im Gegensatz dazu kein Hydroxylapatit zugesetzt wurde. Zum besseren Vergleich wurde der pH-Wert dieser mit 11k, 2K, 3K und 4K beschichneten Kontolleploduck E. Kontrolle) durch Zusatz von Trikaltiumcitst auf den jeweiligen Wert der flüssigen Nahrungsmittel der vorliegenden Erlindung, d.h. 1K wie 1T auf 40, 2K wie 2T auf pH 4,05 auf 4K wie 4T auf pH 3,9 eingestellt. Die aus den Früchten zu stammenden und in lösicher Form vorliegenden Calcium- und Phosphatgehalte dieser Kontollprodukes sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt, alle übrigen Kennzahlen sind mit den in den Beispielen 1 bis 4 beschriebenen Daten identisch.

Kontrollprodukt	K1	K2	КЗ	K4
Calcium mg/100 ml	7	6	6	4
Phosphat mg/100 ml	35	30	26	1

In den folgenden Abblidungen sind die Jeweils nach 2, 4 und 8 Stunden Einwirkungszeit ermittelten Werte den Ausgangswerten der füllssigen Rehrungsmittel der vorliegenden Erindung gegenübergestellt. Desgleichen sind die Werte für die jeweilligen Kontrollprodukte aufgeführt. Daraus wird ersichtlich, daß unter den beschriebenen Versuchsbedingungen die Calcium- und Phosphätighalte der Testprodukte T1, T2, T3 und T4 präktisch unverändert blieben, d.h. keine Entmieralsleitung festgestellt werden konnte, während die erhöhten Gehalte der Kontrollprodukte K1, K2, K3 und K4 zeigen, daß eine teilweise Ablösung von Calciumund Phosphätignen staffindet.

Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 1 bis 8 dargestellt.

Patentansprüche

25

40

45

- Mit N\u00e4nrstoffen, Vitaminen und Mineralstoffen angereicherte fruchthaltige f\u00fcssige Nahrungsmittel mit einem Fruchtgehalt von 25 bis 100 Gew-%, einem S\u00e4uregehalt berechnet als Weins\u00e4ure von mindestens 5 g\u00e4 und einem pH-Wert von h\u00f6chstens 4.5, dadurch gekennzeichnet, da\u00e8 sie mindestens 2.000 mg\u00e4 ge\u00df\u00e4stes Calciumphosphat enthalten.
- Flüssige Nahrungsmittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich 10 bis 75 mg/l Eisenionen enthalten.
- Flüssige Nahrungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich 200 bis 800 mg/l Magnesiumionen und 350 bis 2.000 mg/l Kaliumionen enthalten.
 - Flüssige Nahrungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Verhältnis von Äpfelsäure zu Citronensäure von 90 zu 10 bis 30 zu 70 aufweisen.
- Flüssige Nahrungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich 0,1 bis 1 mg/l Fluoridionen enthalten.

- Flüssige Nahrungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Verhältnis von Glucose zu Fructose kleiner als 1 aufweisen.
- Flüssige Nahrungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie zugesetztes Eiweiß enthalten.
 - Flüssige Nahrungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie CO₂-Gehalte bis 1 g/l enthalten.
- Flüssige Nahrungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie 3.200 bis 4.200 mg/l Calciumphosphat, 20 bis 40 mg/l Eisenionen, 410 bis 580 mg/l Magnesiumionen, 1.000 bis 2.000 mg/l Kaliumionen und 0,4 bis 0,6 mg/l Fluordionen enthalten.

 - 11. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Vitarnine und/oder übrigen Mineralstoffe, insbesondere Eisenionen, Magnesiumionen und/oder Kaliumionen erst nach der Auflösung des Calciumphosphats zugemischt werden.
- Verfahren gemäß Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß das schonende Rühren mit Hilfe von Leitstrahlmischern erfolgt.

11

30

35

40

45

50

55





EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

- ② Anmeldenummer: 94110677.5
- (5) Int. Cl.⁶: **A23L 2/52**, A23L 1/302,

2 Anmeldetag: 08.07.94

(12)

A23L 1/304

- Priorität: 08.07.93 DE 4322793
- Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 18.01.95 Patentblatt 95/03
- Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE FR GB LI LU NL
- Weröffentlichungstag des später veröffentlichten Recherchenberichts: 01.02.95 Patentblatt 95/05
- Anmelder: Eckes Aktiengesellschaft Ludwig-Eckes-Allee 6
 D-55268 Nieder-Olm (DE)
- © Erfinder: Wiesenberger, Alfred Haldeweg 29 D-65191 Wiesbaden (DE) Erfinder: Kolb, Ehrlich, Dr. Wilhelm-Holzamer-Weg 88 D-55288 Mieder-Olm (DE) Erfinder: Simson, Ingrid Philipp-Wasserburg-Strasse 15 D-55122 Walnz (DE)
- Vertreter: Werner, Hans-Karsten, Dr. et al Patentanwälte von Krelsler-Selting-Werner, Deichmannhaus (Bahnhofsvorplatz) D-50667 Köln (DE)

- Flüssige Nahrungsmittel.
- Die mit N\u00e4hrstoffen, Vitaminen und Mineralstoten angereicherten fruchtlattigen f\u00fcüssigen Nahrungsmittel mit einem Fruchtgehalt von 25 bis 100 Gew.*\u00e5e, einem S\u00e4uregehalt berechnet als Weins\u00e4ure von mindsetsns 5 g\u00ed un einem pH-Wert von h\u00e4chstens 15, enthaltend zus\u00e4tztield mindestens 2,000 mg/l gel\u00f6stes Calciumphosphat. Vorzugsweise enthaltend sie weitere Mineralstoffe. Sie sind gee\u00e4gnet, Demineralisierungserscheinungen des Zahnschmelzes, die beim Genul s\u00e4urehaltstoffe. Sie sind gee\u00e4gnet, Demineralisierungserscheinungen des Zahnschmelzes, die beim Genul s\u00e4urehaltstoffen.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmelden EP 94 11 0677

Ampruch Ampruch Ampruch Ampruch Ampruch Ampruch Ampruche 1,3,5-7 * Seite 8, Zeile 22-49; Ansprüche * Seite 5, Zeile 28-49; Ansprüche * Seite 8, Zeile 29-36 * EP-A-0 075 429 (PHILIP MORRIS) Amprüche * Amprüche * DE-U-93 02 294 (ECKES) Ansprüche *	
* Ansprüche 1,3,5-7 * * Seite 8, Zeile 42-47 * A EP-A-0 301 653 (PROCTER & GAMBLE) * Seite 5, Zeile 28-49; Ansprüche * * Seite 8, Zeile 29-36 * A EP-A-0 075 429 (PHILIP MORRIS) * Ansprüche * A DE-U-93 02 294 (ECKES) * Ansprüche *	FIKATION DER DUNG (Int.CL6)
A EP-A-0 301 653 (PROCTER & GAMBLE) * Seite 5, Zeile 28-49; Ansprüche * * Seite 8, Zeile 29-36 * A EP-A-0 0.75 429 (PHILIP MORRIS) * Ansprüche * DE-U-93 02 294 (ECKES) * Ansprüche *	/302
* Seite 8, Zeile 29-36 *	
* Ansprüche * DE-U-93 02 294 (ECKES) 1 * Ansprüche *	
* Ansprüche *	
RECI SACIIC	
SACHO	
A23L	TERCHTERTE SEBIETE (Int.Cl.6
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt	
Rackerchannel Abschlaftetum der Rackerche Profer	
DEN HAAG 6. Dezember 1994 VAN MOER,	A
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : no bezoederer bedeutung allein betrachtet y: no bezoederer bedeutung allein betrachtet y: no bezoederer bedeutung allein betrachtet lien der Anneldelatina vordfestlicht werde bedeutung allein betrachtet D: in der Anneldelatina vordfestlicht werde D: in der Anneldelatina vordfestlicht werde	der in ist

BNSDOCID: <EP_____0634110A3_I_>